

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025470

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C08K 9/10
B01J 13/04
C08L 63/00
// C08G 18/16
C08G 59/18

(21)Application number : 04-206279

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1992

(72)Inventor : KUNUGISE AKIRA
NOMICHI MINORU**(54) MICROCAPSULED CURE ACCELERATOR AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an accelerator which gives a one-pack curable resin compsn. excellent in curability and storage stability by coating a cure accelerator with a capsule film formed by agglomerating fine colloidal particles using an electrolyte.

CONSTITUTION: This accelerator is obtd. by adding a cure accelerator (e.g. 2-methylimidazole) to an aq. dispersion of fine colloidal particles (e.g. silica sol), dispersing the dispersion in an oily medium (e.g. toluene) using a dispersant (e.g. polyoxyethylenesorbitan monooleate) to give an emulsion, agglomerating fine colloidal particles of the emulsion using an electrolyte (e.g. calcium chloride), separating the resulting capasuled particles by filtration, and drying the filtrate. The obtd. accelerator is mixed with a resin component (e.g. an epoxy resin), a curative, etc., to give a one-pack curable resin compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3102521

[Date of registration] 25.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25470

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/10	K C R	7242-4 J		
B 0 1 J 13/04				
C 0 8 L 63/00	N H X	8830-4 J		
// C 0 8 G 18/16	N F U	8620-4 J		
		6345-4 G		
			B 0 1 J 13/ 02	A
			審査請求 未請求	請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-206279

(22)出願日 平成4年(1992)7月10日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 梶瀬 彰

群馬県高崎市岩鼻町239

(72)発明者 野路 稔

群馬県高崎市城山町2-11-6

(54)【発明の名称】 マイクロカプセル型硬化促進剤及びこれを含む樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】コロイド状微粒子を電解質を用いて凝集させて得られたカプセル膜で硬化促進剤を被覆したマイクロナカプセル型硬化促進剤及びそのマイクロナカプセル型硬化促進剤を含む一液型硬化性樹脂組成物。

【効果】本発明のマイクロナカプセル型硬化促進剤を含有する一液型樹脂組成物は、その硬化時の硬化性が損なわれず、常温保存安定性に優れるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】コロイド状微粒子を電解質を用いて凝集させて得られたカプセル膜で硬化促進剤を被覆したマイクロカプセル型硬化促進剤。

【請求項2】請求項1記載のマイクロカプセル型硬化促進剤を含む一液型硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロカプセル型硬化促進剤及びこれを含む一液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリサルファイド系樹脂等多種類の樹脂が、接着剤、建築材、スポーツ用品等に使用されている。しかしそのほとんどの製品は、使用直前に樹脂、硬化剤及び硬化促進剤を混合して使用する二液型であり、保存安定性に優れている反面、使用時に混合比を誤ると硬化しない、用時調製のためハンドリング性が劣り製造コストが高くなるなど幾多の弊害を持っており、その使用時に樹脂と硬化剤、硬化促進剤との混合工程を省略するための一液型の製品の要求が高まっている。一液型にするために、例えばエポキシ系樹脂では潜在性硬化剤と言われるジシアンジアミド、ヒドラジット化合物、三弗化硼素化合物、アルキル尿素化合物等が使用され、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物等の硬化促進剤と併用される場合が多い。しかしながら、この様な一液型硬化性樹脂組成物は、長期保存安定性において粘度上昇という問題点があり、また保存性を向上させると、硬化時に高温加熱を必要とするなど実用上問題が残っている。

【0003】一方、マイクロカプセル化の技術を応用して、一液型にする検討も行われており、例えば特公昭54-31468の様に界面重合法を応用して、アミン系硬化剤のマイクロカプセル化物を調製し、これを一液型ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などの硬化剤として応用する試みがなされている。これらカプセル化硬化剤は、常温付近のカプセルの安定性が悪く一液型樹脂とした場合の粘度増加を招く、カプセル破壊時の反応性が悪く硬化に長時間または高温を必要とするといったような問題点があり実用化が遅れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬化性に優れ、かつ、保存安定性に優れた一液型硬化性樹脂組成物、及びその使用によりこの樹脂組成物に優れた硬化性及び保存安定性を与えるマイクロカプセル型硬化促進剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記したような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。ひなわち本発明は、(1)コロ

イド状微粒子を電解質を用いて凝集させて得られたカプセル膜で硬化促進剤を被覆したマイクロカプセル型硬化促進剤、及び、(2)上記(1)記載のマイクロカプセル型硬化促進剤を含む一液型硬化性樹脂組成物、に関する。

【0006】本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤において、芯物質として用いる硬化促進剤としては、1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7 (DBU) や、リン系硬化促進剤であるトリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン (TPP)、トリベンジルホスフィン、トリトリルホスフィン、p-スチリルホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン等やビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 4-(ジフェニルホスフィノ)ブタン、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボレート等や、イミダゾール系硬化促進剤である2-メチル-イミダゾール、2-エチル-4-メチル-イミダゾール、2-フェニル-4-メチル-イミダゾール、1-ベンジル-2-メチル-イミダゾール、2-エチル-イミダゾール、2-イソプロピル-イミダゾール、2-ウンデシル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-メチル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-イミダゾール等が挙げられるが、これらに限定されず、種々のものが使用できる。これら硬化促進剤は、単独または必要に応じてこれらを混合して用いることもできる。これら芯物質となる硬化促進剤を以下単に芯物質と呼ぶ。

【0007】本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、水を分散媒とするコロイド状微粒子の分散体(ヒドロゾル)に芯物質を加え、これを油性媒体中に分散させ、乳濁液となし、該乳濁液中のコロイド状微粒子を、電解質を用いて凝集させることにより得ることができる。

【0008】上記方法において用いる水を分散媒とするコロイド状微粒子の分散体(ヒドロゾル)において、コロイド状微粒子の粒子径は、通常は5~1000nm、好ましくは10~500nmである。また、ヒドロゾルとして例えば、金、銀、白金などの金属のゾル、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化クロムなどの金属酸化物のゾル、硫化ヒ素、硫化亜鉛、硫化鉛などの金属硫化物のゾル、その他ハロゲン化銀、硫酸バリウム、水酸化第二鉄

などのゾル、有機高分子からなる微粒子のゾル及びこれらの混合物のゾルが挙げられる。無機系ゾルは凝集法や解膠法などの公知の方法で製造される。また、有機系ゾルは、例えば、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、などの単独または、混合物を公知の乳化重合法で重合させて製造される。ヒドロゾルの固形分濃度は特に限定されるものではなく、油性媒体中にヒドロゾルを分散させる際に、その分散が容易に行われる範囲であればよく、通常は、5～50重量%である。次いで、該ヒドロゾルに芯物質を混合または、分散する。芯物質が水溶性である場合は混合だけでよく、油性または水不溶性粉末状物質の場合は分散しなければならない。

【0009】芯物質が例えば、DBUのように水溶性である場合、ヒドロゾルに芯物質を混合し溶解させる。TPPのような油性芯物質の場合、ヒドロゾルに芯物質を分散させ、O/W型分散体にする。この際の分散体の安定性は重要で、芯物質の包含率に大きく関与している。すなわち、分散体の安定性が悪いと芯物質の包含率も悪く、全くカプセル化できない場合もある。分散体を安定化させるために、分散剤を用いるのが好ましい。分散剤はO/W型分散体を安定化させる公知の界面活性剤、高分子分散剤が用いられる。ただし、ヒドロゾル中の微粒子を分散中に凝集させるものであってはならない。使用できる分散剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどがある。芯物質を該ヒドロゾルに粉末状のままカプセル化させる場合、油性芯物質の場合と同じように、粉末状芯物質をヒドロゾルに分散させる。この際ヒドロゾル中の微粒子が、粉末状芯物質により凝集されないような組合せにしなければならない。例えば、ヒドロゾル中の微粒子と芯物質の表面電荷を同種のものにする。また、粉末状芯物質が、ヒドロゾル中で凝集しないように、粉末状芯物質の表面に分散剤などを吸着させてもよい。以上のように芯物質を溶解または分散したヒドロゾルを一次分散体と呼ぶ。この一次分散体中の芯物質とヒドロゾルとの割合は特に限定されるものではなく分散体が形成され得る割合であればよい。通常は、ヒドロゾルに対し芯物質を、0.1～50重量%の範囲で用いる。また、芯物質とヒドロゾル中の微粒子との割合も特に限定されないが、得られるカプセル粒子の膜厚に関与するため、カプセルの使用目的に応じて調節されるべきである。

【0010】次いで、この一次分散体を分散剤を含む有機溶媒（油性媒体）に分散し、芯物質が水溶性物質の場合W/O型分散体に、芯物質が油性芯物質の場合O/W/O型分散体に、芯物質が粉末状の場合W(S)/O

型分散体にする。これらの分散体を二次分散体と呼ぶ。ここで用いる有機溶媒は、一般に疎水性溶媒として知られているものなどの様な溶媒でも使用できるが、例えば脂肪族系溶媒としてはC₆～C₁₂の炭化水素、特にn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどが、芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが、ハロゲン化物系溶媒としては塩化物が一般的であり、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン、モノまたはジクロロベンゼンなどがある。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また、二種以上の混合溶媒としてもよい。有機溶媒の使用量は、得られる分散体がW/O型またはO/W/O型またはW(S)/O型となる限り限定されないが、通常二次分散体の25体積%以上、好ましくは、40～90体積%とするのがよい。

【0011】二次分散体を得る際に使用される分散剤としては、非イオン性界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリパルミテート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルなど、（水添）大豆レシチン、（水添）卵黄レシチンなどのリン脂質、及び／または、特開昭56-135501に開示されている高分子分散剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また、2種類以上混合して用いてもよい。これらの分散剤の使用量は一次分散体に対して0.01～30重量%が好ましく、特に0.2～20重量%が好ましい。

【0012】次にこの二次分散体中のコロイド状微粒子は、電解質を用いて凝集させ、本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤を得る。この凝集を行う方法としては、例えば二次分散体を電解質水溶液の中へ加えるか、または、電解質水溶液を二次分散体に加える方法等が挙げられる。電解質としては特に限定されないが、得られるカプセル粒子を応用する際に障害を起こさないものであればよい。例えば、アルカリ土類金属、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウムなどの塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩などや、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化アンモニウムや、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、キトサンなどの高分子電解質などがある。特に、コロイド状微粒子のもっている荷電と反対の荷電をもつ多価のイオンを発生する電解質を用いるのが好ましい。電解質の使用量は、コロイド状微粒子が凝集するのに十分な量でよく（Schulze-Hardyの法則で言う臨界凝結濃度以上であればよい）、1～50重量%（但し、高分子電解質では0.1～5重量%）の濃度の電解質水溶液を二次分散体に対して5～500

体積%用いるのが好ましい。

【0013】凝集を行う際の温度は分散系が壊れない温度であれば特に限定されず、通常は20～70℃で行うことができる。二次分散体を電解質水溶液の中へ加えるか、または、電解質水溶液を二次分散体中へ加える際の添加速度は、分散状態が壊れないような速度であれば特に限定されない。

【0014】ここでカプセル粒子（マイクロカプセル型硬化促進剤）はスラリー状で得られこれから粉末状のカプセル粒子にするには、特に制限がなく、慣用の方法でよい。例えば、カプセル粒子スラリーをアルコール及び水などで洗浄し、吸引濾過で固液分離し、乾燥することによって得られる。その他、噴霧乾燥法などで直接粉末状カプセル粒子を得ることもできる。このようにして得られるカプセル粒子（マイクロカプセル型硬化促進剤）の粒子径は、二次分散体の分散条件で決定される。すなわち、使用する分散剤の種類と量、および、攪拌条件（攪拌翼径、回転数など）を選択することによって所望の粒子径のカプセル粒子が得られる。本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤（カプセル粒子）の粒子径は60μm以下であることが好ましく、特に好ましくは30μm以下である。粒子径が60μmを越えると硬化時においてマイクロカプセル中の芯物質の分散が不充分となる恐れがある。

【0015】以下、本発明の一液型硬化性樹脂組成物について説明する。なお、樹脂組成物の成分には、軟化点が高く常温で固体状態で存在するものもあるが、本発明においては、固液の区別なく、樹脂組成物の各成分を混合したものを“一液”という。本発明の一液型硬化性樹脂組成物において、マイクロカプセル型硬化促進剤と共に用いる他の樹脂組成物成分としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂又はポリサルファイド樹脂等が挙げられる。

【0016】例えば、エポキシ樹脂を含む本発明の一液型硬化性樹脂組成物について説明すると、本発明のこの一液型硬化性樹脂組成物はエポキシ樹脂、硬化剤及びマイクロカプセル型硬化促進剤を含み、必要により無機充填剤、加とう性付与剤、有機充填剤、溶媒、希釈剤、顔料、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を配合することができる。

【0017】エポキシ樹脂としては、一分子中にエポキシ基を二つ以上持つ化合物ならば特に限定されないが、グリシジルエーテル系のエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、レゾルシンのグリシジルエーテル、グリセリンのグリシジルエーテル、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル及びそれらのオリゴマー、

【0018】さらにフェノールノボラックのグリシジルエーテル等に代表されるような、フェノール類やナフト

ール類等とホルマリン類、脂肪族や芳香族アルデヒド類或はケトン類との縮合体のエポキシ化合物、脂環式エポキシ樹脂、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート等が例示される。

【0019】その他、グリシジルエステル系のエポキシ樹脂、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、例えば、N、N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、複素環式エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等が例示され、これらエポキシ樹脂は併用してもよい。

【0020】硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤ならば特に限定されないが、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が例示される。具体的には、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類、芳香環を含む脂肪族ポリアミン類、脂環式及び環状ポリアミン類、芳香族第一アミン類等、脂肪族酸無水物類、脂環式酸無水物類、芳香族酸無水物類、ハロゲン系酸無水物等類、トリスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が例示される。またこれらの硬化剤は併用も可能である。

【0021】エポキシ樹脂を含む上記一液型硬化性樹脂組成物における硬化剤の使用量は特に制限はないがエポキシ樹脂中のエポキシ1当量に対して0.1～2当量が好ましく、より好ましくは0.3～1.5当量である。また、マイクロカプセル型硬化促進剤は、含有される硬化促進剤量がエポキシ樹脂100重量部に対して好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは0.07～3重量部になるように配合する。

【0022】本発明の一液型硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得ることができる。本発明の一液型硬化性樹脂組成物は、従来公知の方法と同様の方法により硬化させ容易に硬化物とすることができる。本発明の一液型硬化性樹脂組成物は、常温保存性に優れ、又、硬化性においても優れている。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

【0024】実施例1

シリカゾル（スノーテックスO、日産化学（株）製、粒子径10～20nm、濃度20%）20mlにDBU800mgを溶解し、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.08g、ソルビタントリオレート0.8gを溶解したクロホルム60mlにホモジナイザーを用いて分散し（8000rpm、30秒）、W/O型分散体を調製する。これを攪拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、攪拌しながら20wt.%の塩化カ

ルシウム水溶液10mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で撹拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。DBUを内包した粒子MC1（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、4 μ mで、収率は85.5%、DBU含有量は15%であった。

【0025】実施例2

トリフェニルホスフィン（TPP、北興化学工業（株）製）500mgを塩化メチレン5mlに溶解し、これをポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.1gを溶解したシリカゾル（スノーテックスO、日産化学（株）製、粒子径10~20nm、濃度20%）15mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体を大豆レシチン0.06gとソルビタンモノオレエート0.6gを溶解した、n-ヘプタン60mlにホモジナイザーを用いて分散し（8000rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを撹拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、撹拌しながら20wt.%の塩化カルシウム水溶液10mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で撹拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。TPPを内包した粒子MC2（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、10 μ mで、収率は80.3%、TPP含有量は12%であった。

【0026】実施例3

トリシクロヘキシルホスフィン（TCHP、北興化学工業（株）製）1gとポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.3gを塩化メチレン6mlに溶解し、これを酸化ジルコニウムゾル（ジルコニアゾル-NZS-30A、日産化学（株）製、粒子径95nm、濃度35%）13mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体をソルビタンモノステアレート0.7gとポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.07gを溶解した、トルエン60mlにホモジナイザーを用いて分散し（8000rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを撹拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、撹拌しながら15wt.%の硫酸ナトリウム水溶液20mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で撹拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。TCHPを内包した粒子MC3（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、20 μ mで、収率は92%、TCHP含有量は16%であった。

【0027】実施例4

トリトリルホスフィン（TOTP、北興化学工業（株）製）500mgをキシレン5mlに溶解し、これをポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート0.1gを溶解した酸化ジルコニウムゾル（ジルコニアゾル-NZS-30A、日産化学（株）製、粒子径95nm、濃度35%）15mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体をソルビタントリオレート0.3gとポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.1gを溶解した、n-ヘキサン80mlにホモジナイザーを用いて分散し（9500rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを撹拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、撹拌しながら15wt.%の硫酸ナトリウム水溶液15mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で撹拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。TOTPを内包した粒子MC4（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、10 μ mで、収率は90%、TOTP含有量は7.5%であった。

【0028】実施例5

2-メチル-イミダゾール（2MZ、四国化成工業（株）製）2gをシリカゾル（スノーテックスO、日産化学（株）製、粒子径10~20nm、濃度20%）13mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体を大豆レシチン0.01gとソルビタンモノパルミテート0.2gを溶解した、クロロホルム80mlにホモジナイザーを用いて分散し（5000rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを撹拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、撹拌しながら10wt.%の硝酸ナトリウム水溶液30mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で撹拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。2MZを内包した粒子MC5（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、10 μ mで、収率は87%、2MZ含有量は30%であった。

【0029】実施例6

2-ウンデシル-イミダゾール（C11Z、四国化成工業（株）製）500mgをトルエン5mlに溶解し、これをポリビニルアルコール（ゴセノールN-300、日本合成工業（株）製）0.05gを溶解したシリカゾル（スノーテックスO、日産化学（株）製、粒子径10~20nm、濃度20%）15mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体を大豆レシチン0.06gとソルビタンモノパルミテート0.6gを溶解した、クロロホルム60mlにホモジナイザーを用いて分散し（9000rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを撹拌器のついた300

10

20

30

40

50

mlの丸底フラスコに取り、攪拌しながら30wt.%の硝酸ナトリウム水溶液30mlを約5分かけて室温で滴下する。そのまま15~30分室温で攪拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。C11Zを内包した粒子MC6（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、5 μ mで、収率は86%、C11Z含有量は12%であった。

【0030】実施例7

1-ベンジル-2-メチル-イミダゾール（1B2MZ、四国化成工業（株）製）1gをトルエン5mlに溶解し、これをポリビニルアルコール（クラレ217E、クラレ（株）製）0.03gを溶解したシリカゾル（スノーテックスO、日産化学（株）製、粒子径10~20nm、濃度20%）19mlに分散させる（一次分散体）。更にこの一次分散体を大豆レシチン0.06g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート0.08gとソルビタントリオレート0.8gを溶解した、クロロホルム60mlにホモジナイザーを用いて分散し（9500rpm、30秒）、O/W/O型分散体を調製する（二次分散体）。これを攪拌器のついた300mlの丸底フラスコに取り、攪拌しながら20wt.%の塩化カルシウム水溶液10mlを約5分かけて室温で*

表1.

	硬化促進剤	貯蔵安定性	ゲル化時間（120℃）
実施例8.	MC1	良	610秒
比較例1.	DBU	不良	570秒
実施例9.	MC2	良	560秒
比較例2.	TPP	不良	540秒
実施例10.	MC3	良	580秒
比較例3.	TCHP	不良	570秒
実施例11.	MC4	良	550秒
比較例4.	TOTP	不良	520秒
実施例12.	MC5	良	730秒
比較例5.	2MZ	不良	720秒
実施例13.	MC6	良	750秒
比較例6.	C11Z	不良	700秒
実施例14.	MC7	良	740秒
比較例7.	1B2MZ	不良	720秒

【0033】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤を二液型硬化性樹脂に配合することにより、その硬化性※

*滴下する。そのまま15~30分室温で攪拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを10~20ml加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥する。1B2MZを内包した粒子MC7（本発明のマイクロカプセル型硬化促進剤）が得られ、その平均粒子径は、3.5 μ mで、収率は90%、1B2MZ含有量は18%であった。

【0031】実施例8~14、比較例1~7

エピコート828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製）100重量部、リカシッドMT-500（メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化（株）製）91重量部を混合して、これに実施例1~7で得られたマイクロカプセル型硬化促進剤MC1~MC7をそれぞれ1重量部添加し、均一に混合し、得られた組成物（本発明の一液型硬化性樹脂組成物）のそれぞれについて貯蔵安定性を調べた。試験法は、ゲルタイムテスターNo.153（安田精器（株））によりゲル化時間を測定した。貯蔵安定性は50℃でのゲル化時間が500,000秒以上を良、100,000秒未満を不良とした。また該組成物の120℃でのゲル化時間を測定した。又、比較例1~7では硬化促進剤をカプセル化しないで添加し同様に試験を行った。結果をまとめて表1.に示す。

【0032】

※を損なわずに、貯蔵安定性の優れた一液型硬化性樹脂組成物とすることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵
C08G 59/18

識別記号
NKK

庁内整理番号
8416-4J

FI

技術表示箇所